

УДК: 001.891.57:51-72:539.2.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ МЕСТО В СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

кандидат физико-математических наук, Тарасевич Д. В., Богдан О. В.
Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина,
Одесса

В статье представлен краткий обзор основных методов компьютерного моделирования численных экспериментов. На сегодняшний день, постановка таких экспериментов дает возможность всесторонне исследовать различные объекты, даже в тех условиях, когда реальный эксперимент недоступен. Методы молекулярной механики, молекулярной динамики, Монте-Карло и квантовой химии, которые мы рассматриваем, являются наиболее популярными при моделировании поставленных задач. Для каждого метода описана область его применения. Кроме того, приведены последние исследования энергетических, механических и структурных свойств материалов, широко использующихся в строительной отрасли.

Ключевые слова: метод молекулярной механики, метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, метод квантовой химии.

*кандидат фізико-математичних наук, Тарасевич Д. В., Богдан О. В.
Чисельні методи дослідження та їх місце у будівельній галузі / Одеська
державна академія будівництва та архітектури, Україна, Одеса*

У статті подано короткий огляд основних методів комп'ютерного моделювання чисельних експериментів. На сьогоднішній день, постановка таких експериментів дає можливість всебічно дослідити різні об'єкти, навіть в тих умовах, коли реальний експеримент недоступний. Методи молекулярної механіки, молекулярної динаміки, Монте-Карло і квантової хімії, які ми розглядаємо, є найбільш популярними при моделюванні поставлених задач. Для кожного методу вказана область його застосування. Крім того, наведені останні дослідження енергетичних, механічних і структурних властивостей матеріалів, які широко використовуються в будівельній галузі.

Ключові слова: метод молекулярної механіки, метод молекулярної динаміки, метод Монте-Карло, метод квантової хімії.

*PhD in Physico-mathematical sciences, Tarasevych D. V., Bogdan O. V.
Numerical study methods and their place in the construction industry / Odessa
State Academy of Construction and Architecture, Odessa, Ukraine.*

The article provides a brief overview of the main methods of computer modeling of numerical experiments. To date, the production of such experiments makes it possible to comprehensively explore different objects, even in those circumstances where the real experiment is not available. Methods of molecular mechanics, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum chemistry, which we

consider to be the most popular in the modeling tasks. For each method described its scope. In addition, the article provides studies of energetical, mechanical and structural properties of materials which are widely used in the construction industry.

Key words: method of molecular mechanics, molecular dynamics method, Monte Carlo method, quantum chemistry.

Введение. На сегодняшний день сложно представить себе науку, не использующую математическое моделирование. В таких областях как химия [1], физика [2,3], математика [4], фармакология [5], медицина [6], материаловедение [7], экономика [8] современные подходы к изучению различных объектов позволяют относительно быстро, без существенных затрат исследовать поведение и различные характеристики. Численные эксперименты достаточно хорошо согласуются с данными, предсказываемыми теоретически и реальными экспериментами, что дает возможность применять их при всестороннем исследовании объекта, в том числе и в тех случаях, когда недоступен реальный эксперимент. В зависимости от поставленной задачи применяют те или иные вычислительные методы, которые можно разделить на две группы. В одну из них входят методы, в которых строится модель атомно-молекулярной системы, а к другой – методы, основанные на квантовой теории.

Метод молекулярной механики

С 1960-х годов начали активно развивать метод молекулярной механики, основанный на использовании классического Ньютоновского метода вычислений энергии одной точки. Молекулы представляются как набор атомов, которые как бы находятся в состоянии покоя, электроны же системы явно не рассматриваются. В расчетах методом молекулярной механики учитывают: растяжения связей, деформацию валентных и двугранных (торсионных) углов, взаимодействие валентно несвязанных атомов (ван-дер-ваальсово взаимодействие), электростатические вклады и т.д. В общем случае полную энергию взаимодействий представляют в виде ряда:

$$E = \sum E_{\text{раст}} + \sum E_{\text{деф}} + \sum E_{\text{торс}} + \sum E_{\text{вдв}} + \sum E_{\text{эл-стат}}.$$

Первые слагаемые для энергий растяжения связей и деформации валентных углов в молекуле записывают на основе закона Гука:

$$E_{\text{раст}} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2, \quad E_{\text{деф}} = \frac{1}{2} k_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2,$$

где k_r – коэффициент жесткости связи или силовой постоянной растяжения связи, r_0 – равновесная длина связи, k_α – характеризует жесткость угловых деформаций, α_0 – равновесное значение валентного угла.

Энергия деформации торсионных углов выражается уравнением:

$$E_{\text{торс}} = \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\varphi + \delta)],$$

где V_n – силовые постоянные, φ – торсионный угол, δ – фаза, n – периодичность торсионного угла.

Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия описываются вкладками

$$E_{\text{вдв}} = 4w_0 \left[\left(\frac{D}{r} \right)^{12} - \left(\frac{D}{r} \right)^6 \right], \quad E_{\text{эл-стат}} = \frac{qq}{\varepsilon r},$$

w_0 – параметр жесткости, который определяет глубину потенциальной ямы (или максимальную энергию взаимодействия), и показывает, насколько легко атомы можно сблизить друг с другом, D – наименьшее возможное расстояние между атомами, r – расстояние между атомами, q – заряд атома, ε – диэлектрическая проницаемость.

С помощью метода молекулярной механики получают информацию об оптимальных значениях параметров, описывающих молекулярное строение отдельных частей. Данный метод широко применяют как для простых молекул, так и для более сложных, к примеру, полисахаридов и белков [9, 10]. В комплексе с другими методами надежность и точность определения геометрических характеристик повышается.

Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики основан на численном решении уравнений Ньютона:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

где m_i и \mathbf{r}_i – масса и координата частицы, \mathbf{F}_i – сила, действующая на нее, определяемая как:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i^{\text{вн}}.$$

Здесь U – потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения частиц, $\mathbf{F}_i^{\text{вн}}$ – сила взаимодействия частиц с внешней средой. Выбор

потенциала взаимодействия играет огромную роль, так для благородных газов используют потенциал Леннарда-Джонса, Букингема и т. п. При описании же полупроводников и металлов используют полуэмпирические модели («модель погруженного атома»).

Последовательно, итерационно, решая уравнения, получают траектория движения частицы в некотором конечном временном интервале ($10^{-15} - 10^{-7}$ с). Причем на каждом шаге доступна информация о положении частиц, их скорости, кинетической и потенциальной энергии и т. п. Кроме того все термодинамические характеристики системы могут быть определены без использования каких-либо дополнительных параметров.

С помощью молекулярной динамики успешно получают данные о динамике атомов и молекул, визуально наблюдают за реакцией, рассчитывают механические и термодинамические свойства исследуемой системы, моделируют равновесные составы смесей при постоянном давлении, адсорбции на поверхности твердых тел, свойства жидкостей в микропорах, исследуют пластичности и разрушения материалов и т.д. Этими же методами решаются задачи поиска устойчивых конформаций (поворотных изомеров) полимерных молекул.

Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло (МК) является прекрасным инструментом для исследования широкого ряда свойств систем, состоящих из большого числа частиц. Существует большое многообразие методов моделирования МК, применяемых в зависимости от характера рассматриваемой системы и желаемых результатов вычислений. Наиболее же популярным является метод, основанный на алгоритме Метрополиса – специальная математическая процедура, позволяющая эффективно отбирать генерируемые случайным образом молекулярные конфигурации. Простейшая реализация алгоритма выглядит так. На первом этапе формируется начальное состояние системы. Далее производится пробное изменение начального параметра и вычисляется изменение энергии ΔE системы, обусловленное указанным изменением. Если энергия понижается, то переход считается приемлемым и принимают новое состояние системы. Это соответствует соотношению вероятностей $p_j > p_i$. Если же энергия возрастает, то переход может произойти лишь с вероятностью

$$W = \exp \frac{\Delta E}{k_B T},$$

где ΔE – изменение энергии (положительная величина по построению), k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

В этом случае на компьютере для определения состояния системы генерируют случайное число в интервале между 0 и 1. Если случайное число меньше значения этой экспоненты, то новое состояние системы принимается, если больше – переход отвергается. Этот цикл повторяют миллионы раз. Таким способом генерируют цепь Маркова -

последовательность случайных событий, которая в пределе ведет к заданному распределению энергий – распределению Больцмана, характерному для канонического термодинамического ансамбля.

Моделирование методами МК можно использовать для воспроизведения различных сложных физических явлений, включая расчеты свойств, предсказание фазовых переходов, самосборку структур, распределения зарядов и т. д.

Методы квантовой химии

Методы квантовой химии позволяют описывать электронное строение изучаемых молекул и комплексов. В основе квантовой химии лежат постулаты и уравнения квантовой механики. Одним из постулатов квантовой теории является уравнение Э. Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона, Ψ – волновая функция, t – время, \hbar – постоянная Планка, i – мнимая единица. В данном уравнении волновая функция является функцией координат и времени. Непосредственно решить это уравнение для сложной системы практически невозможно, поэтому численно, решают приближенные уравнения. В настоящее время выделилось два основных направления – методы «ab initio», где используют приближение Хартри-Фока, а электронные корреляции учитываются специальными способами, и методы теории функционала плотности.

В приближении Хартри-Фока взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными электронами заменяется взаимодействием с усредненным полем ядра и остальными электронами. Одноэлектронные волновые функции соответствуют молекулярным орбиталям. Волновая функция системы выражается в виде произведения одноэлектронных функций, а решение уравнений Хартри-Фока ищут с помощью последовательных приближений. Поскольку в методе аппроксимируют, усредняют энергию взаимодействия электронов, то корреляция в их пространственном положении не учитывается.

Полуэмпирические квантово-химические методы основаны на приближении Хартри-Фока, но в схему методов входят эмпирические параметры, позволяющие эффективно учесть часть взаимодействий в системе и сократить число электронов, для которых эти уравнения решаются. Соответственно упрощается расчет, расширяется круг систем, для которых можно провести вычисления. Однако точность расчета существенно зависит от качества параметризации, набора химических элементов, для которых эмпирические параметры определены.

В рамках теории функционала плотности при описании электронной подсистемы заменяют волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных (по три пространственных координаты на каждый из электронов), в то время как электронная

плотность – это функция лишь трех пространственных координат. Было показано, что существует однозначное соответствие между электронной плотностью и энергией основного состояния системы. В методе используют одноэлектронные орбитали для представления плотности и находят минимум энергии системы. Многоэлектронную задачу сводят к задаче поиска решения для невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле, задаваемом эффективным потенциалом взаимодействия. Эффективный потенциал включает внешнее поле и эффекты от кулоновских взаимодействий между электронами, обменное и корреляционное взаимодействия. Надежное теоретическое обоснование теории функционала плотности было дано Хоэнбергом и Коэном.

Тем не менее, для определенных задач этот метод не применим, например, при описании дисперсионных взаимодействий.

Заключение

В заключении приведем лишь некоторые примеры использования описанных выше численных методов исследования материалов, применяющихся в строительной отрасли. Так в работе [11] с помощью метода Монте-Карло были изучены распределения фибры в композите, был произведен подсчет неоднородностей, в которых возможно возникновение и развитие трещин. Кроме того, аналитически и математически обоснован оптимальный процент армирования каутона стальными фибрами и полипропиленовым волокном. Также численные методы позволили определить оптимальный процент армирования для каждого вида фибры.

В работе [12] на базе исследований методами квантовой механики и молекулярной динамики было проанализировано влияние природы наполнителя на его взаимодействие с полимерными молекулами, составляющими матрицу полимерных композитов. Наилучшее сцепление (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) фрагментов цепей полимеров с поверхностью наполнителя было обнаружено для случая «полиизопрен-силикат», а для наполнителей типа фуллерен, углеродные нанотрубки сцепление слабое. Это позволяет судить о целесообразности использования данных наполнителей в качестве усилителя.

С помощью метода молекулярной динамики были изучены свойства новой модели C-S-H геля [13]. Рассмотрено влияние концентрации кальция на полимеризацию вяжущих силикатных цепочек. Что является важным при понимании механических и химических свойств бетона.

Таким образом, не остается сомнений, что моделирование вычислительными методами является мощным современным методом численного анализа тонких структурных, механических и энергетических особенностей и поведения различных материалов.

Литература:

1. Недайборщ А. С. Метод компьютерного моделирования в изучении механизма действия присадок к дизельным топливам / А. С. Недайборщ, В. А. Любименко, Т. Н. Митусова // Труды РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. – 2015. - № 2 (279) – С. 87-98.
2. Капустин П. Е. Моделирование ГПУ-циркация методом молекулярной динамики / П. Е. Капустин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. - № 4-5, Т. 15 – С. 1131-1136.
3. Чиркин Е. С. Моделирование квантово-химическими методами электронных свойств молекулярных кристаллов на основе фуллеренов / Е. С. Чиркин, Д. В. Лопатин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2012. - №1, Т. 17 – С. 120-124.
4. Мирный В. Об одной программе моделирования молекулярной динамики газа с элементами распараллеливания алгоритма / В. Мирный, М. Фрэннер // Вычислительные технологии. – 2001. - №3, Т. 6 – С. 32-50.
5. Сочнев В. С. Молекулярное моделирование и синтез новых НПВС в ряду производных 1Н-пиримидин-4-она / В. С. Сочнев // Фундаментальные исследования. – 2015. - №2-25 – С. 5610-5613.
6. Терещенко О. А. Моделирование молекулярных механизмов фагоцитоза нейтрофилов на принципах электрохимического окисления в абдоминальной хирургии / О. А. Терещенко, В. И. Сергиенко, Э. А. Петросян // Кубанский научный медицинский вестник. – 2013. - №4 (139) – С. 99-102.
7. Бушуев Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. - 104 с.
8. Корнило І. М. Прогнозування показників організаційно-економічних процесів за допомогою математичних моделей / І. М. Корнило // Журнал науковий огляд. – 2015. - № 8 (18) – С. 1-6.
9. Baffour-Awuah Nana Yaa A. Hula-twisting in green fluorescent protein / Nana Yaa A Baffour-Awuah, Marc Zimmer // Chemical Physics. – 2004. – V. 303, I. 1 - P. 7-11.
10. Немухин А. В. Механизмы реакций ферментативного гидролиза нуклеозидтрифосфатов по данным расчетов методом квантовой и молекулярной механики / А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, М. С. Шадрин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2007.- №5, Т. LI - С. 27-33.
11. Фиговский О. Л. Исследование распределения дефектов в структуре фиброкаутана методом монте-карло / О. Л. Фиговский, Ю. Б. Потапов, Д. В. Панфилов и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 11 (72) – С. 21-25.
12. Яновский Ю. Г. Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, Ю. Н. Карнет, Х. Х. Валиев, С. А. Луцкекина // Физическая мезомеханика. – 2005. - № 5, Т. 8 – С. 61-75.

13. Dolado J.S. The nano-branched structure of cementitious calcium–silicate–hydrate gel / J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekerscd and F. Heberc // *J. Mater. Chem.* – 2011. - № 21 – P. 4445-4449.

References:

1. Nedayborshch A. S. Metod kompyuternogo modelirovaniya v izuchenii mekhanizma deystviya prisadok k dizelnym toplivam / A. S. Nedayborshch, V. A. Lyubimenko, T. N. Mitusova // *Trudy RGU nefi i gaza imeni I.M. Gubkina..* – 2015. - № 2 (279) – С. 87-98.
2. Kapustin P. Ye. Modelirovanie GPU-tsirkoniya metodom molekulyarnoy dinamiki / P. Ye. Kapustin // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk.* – 2013. - № 4-5, T. 15 – С. 1131-1136.
3. Chirkin Ye. S. Modelirovanie kvantovo-khimicheskimi metodami elektronnykh svoystv molekulyarnykh kristallov na osnove fullerenov / Ye. S. Chirkin, D. V. Lopatin // *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennye i tekhnicheskie nauki.* – 2012. - №1, T. 17 – С. 120-124.
4. Mirnyy V. Ob odnoy programme modelirovaniya molekulyarnoy dinamiki gaza s elementami rasparallelivaniya algoritma / V. Mirnyy, M. Frener // *Vychislitelnye tekhnologii.* – 2001. - №3, T. 6 – С. 32-50.
5. Sochnev V. S. Molekulyarnoe modelirovanie i sintez novykh NPVS v ryadu proizvodnykh 1H-pirimidin-4-ona / V. S. Sochnev // *Fundamentalnye issledovaniya.* – 2015. - №2-25 – С. 5610-5613.
6. Tereshchenko O. A. Modelirovanie molekulyarnykh mekhanizmov fagotsitoza neytrofilov na printsipakh elektrokhimicheskogo okisleniya v abdominalnoy khirurgii / O. A. Tereshchenko, V. I. Sergienko, E. A. Petrosyan // *Kubanskiy nauchnyy meditsinskiy vestnik.* – 2013. - №4 (139) – С. 99-102.
7. Bushuev Yu. G. Tseolity. Kompyuternoe modelirovanie tseolitnykh materialov / Yu. G. Bushuev // *Ivan. gos. khim.-tekhnol. un-t. - Ivanovo, 2011. - 104 с.*
8. Korniylo I. M. Proghnozuvannya pokaznykiv orghanizacijno-ekonomichnykh procesiv za dopomoghoju matematychnykh modelej / I. M. Korniylo // *Zhurnal naukovyj oghljad.* – 2015. - № 8 (18) – С. 1-6.
9. Baffour-Awuah Nana Yaa A. Hula-twisting in green fluorescent protein / Nana Yaa A Baffour-Awuah, Marc Zimmer // *Chemical Physics.* – 2004. – V. 303, I. 1 - P. 7-11.
10. Nemukhin A. V. Mekhanizmy reaktsiy fermentativnogo gidroliza nukleozidtrifosfatov po dannym raschetov motodom kvantovoy i molekulyarnoy mekhaniki / A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, M. S. Shadrina // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Meneleeva).* – 2007.- №5, T. LI - С. 27-33.
11. Figovskiy O. L. Issledovanie raspredeleniya defektov v strukture fibrokautona metodom monte-karlo / O. L. Figovskiy, Yu. B. Potapov, D. V. Panfilov i dr. // *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy.* – 2014. – № 11 (72) – С. 21-25.
12. Yanovskiy Yu. G. Molekulyarnoe modelirovanie mezoskopicheskikh kompozitnykh sistem. Struktura i mikromekhanicheskie svoystva / Yu. G.

Yanovskiy, Ye. A. Nikitina, Yu. N. Karnet, Kh. Kh. Valiev, S. A. Lushchekina // Fizicheskaya mezomekhanika. – 2005. - № 5, T. 8 – С. 61-75.

13. Dolado J. S. The nano-branched structure of cementitious calcium–silicate–hydrate gel / J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekerscd and F. Heberc // J. Mater. Chem. – 2011. - № 21 – P. 4445-4449.